

Thermosetting composition.

Patent Number: EP0318880, A3, B1
Publication date: 1989-06-07
Inventor(s): HARIMOTO TOAN; NANBU TOSHIRO; KAWAMURA JO; FURUKAWA HISAO
Applicant(s):: KANEKA FUCHI CHEMICAL IND (JP)
Requested Patent: JP1141952
Application Number: EP19880119762 19881126
Priority Number(s): JP19870302046 19871130
IPC Classification: C08L43/04 ; C08L101/06 ; C09D3/49 ; C09D3/82
EC Classification: C09D143/04, C09D201/06
Equivalents: AU2593988, AU618038, DE3850858D, JP2632167B2

Abstract

A thermosetting composition (A) a hydroxyl group-containing resin, (B) an alkoxy silane group-containing copolymer and (C) a curing catalyst. The film of the composition is excellent in not only adhesion, gel percentage and surface hardness but also solvent resistance, acid resistance, and stain resistance.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-141952

⑫ Int. Cl. 4

C 08 L 101/06
101/10

識別記号

L S Z
L T A

厅内整理番号

2102-4J
7019-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)6月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 熟硬化性組成物

⑮ 特 願 昭62-302046

⑯ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑰ 発明者 張 本 東 安 兵庫県加古川市野口町野口129の46
⑱ 発明者 南 部 俊 郎 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘7-1722-20
⑲ 発明者 河 村 譲 兵庫県明石市二見町西二見157-50
⑳ 発明者 古 川 久 夫 兵庫県神戸市北区篠原が丘4丁目5-7
㉑ 出願人 鏡淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
㉒ 代理人 弁理士 浅野 真一

明細書

1. 発明の名称 熟硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 水酸基を有する樹脂(A)、アルコキシシラン基含有共重合体(B)と硬化触媒(C)からなる組成物を主成分とする熟硬化性組成物。

(2) 水酸基を有する樹脂(A)が水酸基価が20～300時/0.1N/H₂Oで、数平均分子量が500～40,000である特許請求の範囲第1項記載の熟硬化性組成物。

(3) アルコキシシラン基含有共重合体(B)が分子内に重合性不飽和二重結合とアルコキシシラン基を有するアルコキシシランビニルモノマー1単位を5～90重量%含むものである特許請求の範囲第1項記載の熟硬化性組成物。

(4) 硬化触媒(C)が、有機スズ化合物、酸性リン酸エチル、酸性リン酸エチルとアミンとの反応物、飽和又は不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物

物又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の熟硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば自動車、産業機械、鋼製家具、家電用品、プラスチックなどの塗装に使用するための熟硬化性組成物に関する。

(従来の技術と問題点)

従来の熟硬化性塗料は、アルキドメラミン、アクリルメラミン、エポキシメラミンなどのように、メラミンが架橋剤として使用され、メラミン樹脂の臭気の問題が未解決で残されている。

本発明は、メラミンの代りに、アルコキシシラン基含有共重合体を用い、臭気の少ない熟硬化性組成物を提供することを目的とする。また、アルコキシシラン基含有共重合体の耐候性、耐汚染性、防水性、外観、低温硬化性、密着性などの良さを發揮せんとするものである。

(問題点を解決するための手段及び効果)

本発明は、水酸基を有する樹脂(A)、アルコキシ

シラン基含有共重合体(B)と硬化触媒(C)からなる組成物を主成分とする熱硬化性組成物を内容とする。

水酸基を有する樹脂(A)は、従来熱硬化性樹脂として使用される油長50%以下のアルキンド樹脂ないしはオイルフリー、アルキンド樹脂、アクリル変性アルキンド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、水素基含有シリコンオイル等であり、好ましくは数平均分子量が500~40,000で、水酸基価20~300mg KOH/gのものである。又、(A)と(B)の重量比は、好ましくは(A)/(B)が9/1~1/9である。本発明は、樹脂(A)の水酸基がアルコキシ基含有共重合体(B)のシリル基と反応する架橋反応を利用することで、従来のマラミンを架橋剤とする技術と明確に区別される。

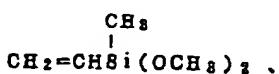
本発明において使用される水酸基を有する樹脂(A)は、従来技術で重合して得られる。アルコキシシラン基含有共重合体(B)は、主鎖が実質的にポリビニル型結合からなり、末端あるいは鎖端に加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個を有するシリル基含有ビニル樹脂で、因

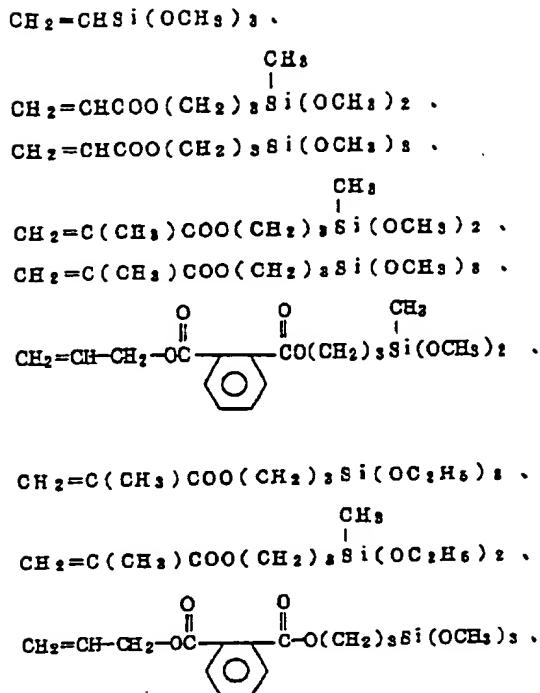
テル；ステレン、 α -メチルステレン、クロロステレン、ステレンスルホン酸、 α -ヒドロキシステレン、ビニルトルエン等の芳香族炭化水素系ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレート等のビニルエステルやアリル化合物；(メタ)クリロニトリル等のニトリル基含有ビニル化合物；グリシル(メタ)クリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物；ジメチルアミノエチル(メタ)クリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)クリレート、ビニルビリジン、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有ビニル化合物；(メタ)クリルアミド、イタコシ酸ジアミド、 α -エチル(メタ)クリルアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルビロリドン、N-ブトキシメチル(メタ)クリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン等のアミド基含有ビニル化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)クリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)クリレート、2-

と(A)とをコールドブレンドするか、混合後、加熱(ホットブレンド)等して部分反応したものでつくることができる。硬化触媒(C)は、(A)と(B)の固形分100重量部に対して、0.1~2.0重量部好ましくは0.1~1.0重量部使用することができる。アルコキシシラン基含有共重合体(B)としては、ビニルモノマーと加水分解性シリル基含有モノマーとの共重合により得られ、主鎖または側鎖にウレタン結合あるいはシロキサン結合を一部含んでもよい。ビニルモノマーとしては特に限定ではなく、メチル(メタ)クリレート、エチル(メタ)クリレート、ブチル(メタ)クリレート、2-エチルヘキシル(メタ)クリレート、ステアリル(メタ)クリレート、ベンジル(メタ)クリレート、シクロヘキシル(メタ)クリレート、トリフロロエチル(メタ)クリレート、ベンタフロロプロピル(メタ)クリレート、ポリカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコシ酸等)の炭素数1~20の直鎖または分枝のアルコールとのジエステルまたはハーフエステル等の不飽和カルボン酸のエス

ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)クリルアミド、アロニクス5700(東亜合成樹脂)、Placel FA-1、Placel FA-4、Placel FM-1、Placel PM-4(ダイセル化学樹脂)等の水酸基含有ビニル化合物；(メタ)クリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコシ酸およびそれらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等)、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、酸無水物、またはその塩；ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、マレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸等のその他のビニル化合物等が挙げられる。

アルコキシシランビニルモノマーとしては、具体的には





角が華げたり。

これらアルコキシランビニルモノマー単位は、共重合体(B)の中で、好ましくは5~90質量%。

る。

重合溶剤は炭化水素類(トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等)、酢酸エチル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等)、エーテル類(エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等)、ケトン類(メチルエチルケトン、アセト酢エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトン等)の如き非反応性の溶剤であれば特に限定はない。

4成分の硬化触媒として、具体的にはジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、オクチル酸スズ等の有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジ

より好ましくは11~70質量%含まれる。

アルコキシランビニルモノマーとビニルモノマーの共重合体の製造法については、例えば特開昭54-36395、同57-86109、同58-157810等に示される方法を用いればよい。アソビスイソブチロニトリル等のアゾ系ラジカル開始剤を用いた溶液重合が最も好ましい。また必要に応じてn-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、アーメルカブトプロピルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロピルトリエトキシシラン、アーメルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、アーメルカブトプロピルメチルジニトキシシラン、-(H₂CO)₃Si-Si-Si-(OCH₃)₃、(CH₃O)₃Si-Si-Si-(OCH₃)₃、等の連鎖移動剤を用い、分子量調節をする事ができる。特に加水分解性シリル基を分子中に有する連鎖移動剤、例えばアーメルカブトプロピルトリメトキシシランを用いればシリル基含有ビニル系共重合体の末端に加水分解性シリル基を導入する事ができ

デシルホスフェート等のリン酸またはリン酸エステル；プロピレンオキサイド、ブテンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルニーチル、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、

カーテュラE(油化シエル樹製)、エピコート828(油化シエル樹製)、エピコート1001(油化シエル樹製)等のエポキシ化合物とリン酸およびまたはモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物；有機チタネート化合物；有機アルミニウム化合物；マレイン酸、パラトルエンスルホン酸等の酸性化合物；ヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミン等のアミン類；これらアミンと酸性リン酸エステルとの反応物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物等が

萃げられる。これらの硬化触媒のうち、有機スズ化合物、酸性リン酸エスチル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和多価カルボン酸又はその誘導体、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、またはこれらの混合物が活性も高く併せている。

本発明の組成物には脱水剤は用いても用いなくても良いが、長期にわたる安定性、くり返し使用しても問題のない安定性を確保するために脱水剤を用いる事ができる。脱水剤として、具体的にはオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキシシラン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート等の加水分解性エスチル化合物がある。これらの加水分解性エスチル化合物は、シリル基含有ビニル系共重合体の重合時に加えても、重合系に加えてもよい。

本発明の組成物には、用途に応じて、各種溶剤、

ステレン	12.8部
メタクリル酸メチル	50.1部
メタクリル酸ステアリル	6.9部
アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	80.2部
キシレン	18.5部

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 4.5部

混合物(a)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間で等速滴下した。滴下終了後、110°Cで2時間熟成の後、冷却し、樹脂溶液にキシレンを入れ、固形分を60%に調整した。得られた樹脂の特性を表1に示す。

樹脂製造例 2

樹脂製造例1の混合物(b)のかわりに、酢酸ブチル81.9部、キシレン9.5部を仕込み、下記の混合物(c)を用いた以外は樹脂製造例1と同様の方法により樹脂溶液(B)を得た。

混合物(b)

キシレン	18部
ステレン	27.5部

希釈剤、顔料(体质顔料を含む)、紫外線吸収剤、沈降防止剤、レベリング剤等の添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等の樹脂；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラール等の樹脂を添加する事ができる。

本発明の組成物は、浸漬、吹付け、刷毛塗り等の常法により、被塗物に塗布後、温度30°C以上、好ましくは55°C~85°Cで硬化することができる。

(実施例)

次に、本発明の実施例を記載する。実施例中「部」および「%」は質量基準による。

樹脂製造例 1

搅拌機、温度計、塗装冷却器、N₂ガス導入管、および滴下ロートを備えた反応容器に、キシレン45.9部を仕込み、N₂ガスを導入しつつ110°Cに昇温した後、下に示す混合物(b)を滴下ロートにより、5時間で等速滴下した。

混合物(b)

メタクリル酸メチル	4.1部
アクリル酸エチル	1.5部
メタクリル酸	6.9部
プラクセルTM-1(注1)	11.8部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8部
(注1)ダイセル化学製：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル/カブロラクトン=1/1付加物	

混合物(b)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン8.8部を1時間で等速滴下した。滴下終了後、110°Cで2時間熟成の後、冷却し、キシレンで樹脂溶液の固形分を60%に調整した。得られた樹脂溶液の特性を表1に示す。

樹脂製造例 2

樹脂製造例1の混合物(b)のかわりに、下記の混合物(c)を用いた以外は樹脂製造例1と同様の方法により樹脂溶液(C)を得た。

混合物(c)

ステレン	29.4部
メタクリル酸メチル	44.1部
メタクリル酸ニアーブチル	80.5部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	2.9部
キシレン	8.7部

混合物(c)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部、トルエン1部を1時間で等速滴下した。滴下終了後、110°Cで2時間熟成の後、冷却し、キシレンで樹脂溶液の固形分を60%に調整した。得られた樹脂溶液の特性を表1に示す。

表 1

特 性 值	樹脂溶液	A	B	C
	不揮発分(%)	60	60	60
粘度 (28°C, cps)	900	4400	19400	
後価(KOH/g solid)	0	2.1	0	
水酸基価(KOH/g solid)	0	108	0	
色数(ガードナー)	<1	<1	<1	

	実 施 例	考 者 例							
		1	2	3	1	2	8	4	4
白エナメル									
出発樹脂 B	42		42						42
ルル ¹²⁻⁶⁰ (注1)	0								
チタン白 R-CR93	24	24	24	24	24	24	24	24	24
ガラスビーズ	20	20	20	20	20	20	20	20	20
樹脂溶液 A	18	18	18	18	18	18	18	18	18
カバーリング(注1)									
ト DP-8 (注5)	0.86	0.86				0.86			
バ DM-20 (注4)	0.86	0.86				0.86			
ク TN-801(注5)					0.86				
キシレン	187	187	141	141	144	178	144	144	144
計	120	120	120	120	120	120	120	120	120

実施例1, 2, 3、参考例1, 2, 3及び4は表2の処方で、ペイントシェーカーでミルベースを1時間振り、カットバツクを入れて、更に30分混練してエナメルとした。

試験片は、未処理鉄板を#80サンドペーパーで研磨し、キシレンで脱脂して使用した。塗装法は上記各エナメルにキシレン/ブタノール70/30の混合溶剤を用い、適量に希釈し、吹付スプレーし、20分間放置し、140°C×30分で焼付けた。

表8は、各実施例、参考例の評価結果である。表8の評価結果から明らかな通り、実施例1, 2, 3では密着性、ゲル分率、表面硬度が高いだけでなく、耐溶剤性、耐汚染性が良く、優れた塗料組成物であることが分る。

(以下余白)

(注1) 摩擦化成樹脂、大豆脂肪酸短油型アルキッド樹脂

(注2) 摩擦化成樹脂、ブチル化メラミン樹脂

(注3) 大八化学樹脂、ジオクチルアシンドホースペーント

(注4) 花王樹脂、N, N-ジメチルデシルアミン

(注5) 界化学工業樹脂、ジオクチルスズマレート

(以下余白)

		参考例							
		実施例	1	2	3	1	2	3	4
白	エナメル	1	2	3	1	2	3	4	△
塗	装	(注1)	10	10	10	8	10	10	10
硬	度	(注2)	2H	H	3H	HB	8H	H	F
アル	アル分率	% (注3)	97	96.2	98.8	7.8.8	6.6.8	9.8	9.7
耐	トルエン性	(注4)	○	○	○	○	○	○	○
耐	ガソリン性	(注5)	○	○	○	○	○	○	○
耐	汚染性赤マジック	(注6)	○	○	○	○	○	○	○
耐	汚染性黒マジック								

(注1) ブバン目セロテープはく離試験(100/100を10点、0/100を0点とする)

(注2) JIS-S 5400に基づき測定した。

(注3) 140°C×80分焼付後のフィルムを抽出溶媒アセトンの中に24時間置き、乾燥機にて60°C×1時間乾燥させ、冷却後、重量を測定しゲル分率を計算した。

(注4) 試験片を140°C×90分焼付後、トルエンを浸した脱脂綿で10回ラビングし表面状態を観察した。

(注5) 試験片を140°C×30分焼付後、ギニーラガソリンを浸した脱脂綿で10回ラビングして表面状態を観察した。

(注6) 試験片を140°C×80分焼付後、油性マジックで幅5mm×長さ20mmで跡をつけ、24時間後、メタノールで拭き取り、表面状態を観察した。

特許出願人 錦源化学工業株式会社
代理人 弁理士 滝野 真一

自発手続補正書

昭和52年8月27日

特許庁長官 吉田文毅

1. 事件の表示

昭和52年 特許第302046号

2. 発明の名称

熱硬化性組成物

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

錦源化学工業株式会社

氏名(名称) 代表者 斎納真人

4. 代理人

住所 大阪市西区京町通1丁目13番2号
豊原ビル5階(電話06-441-4177)

氏名(名称) (6932) 弁理士 滝野 真一

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 別紙の通り

特許庁
563.8.30
別紙第一

イ. 明細書第3頁8~9行

「300~40,000で、……ものである。」
を「500~40,000、より好ましくは
1,500~40,000で、水酸基価が1.0~
3.0、より好ましくは2.0~1.60mgKOH/g
のものである。」に補正する。

ロ. 同第15頁11行目「1に示す。」の下に、

次の文を加入する。
〔補正要注例4
試脂製造例1の混合物(a)のかわりに、酢酸プ
テル3~3部、キシレン8~5部を仕込み、下記
の混合物(d)を用いた以外は製造例1と同様にし
て樹脂溶液(D)を得た。

混合物(d)

キシレン 18部

ステレン 14部

メタクリル酸メチル 7部

アクリル酸ユーブチル 26部

メタクリル酸 0.5部

プラクセルPM-1 38.7部

メタクリル酸2-ヒドロキシエチル 18部

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.8部
 混合物(d)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.2部、トルエン 3.8部を1時間で等速滴下した。以下、製造例1と同様にして樹脂溶液を得た。その特性を表1に示す。」
 ハ. 同第15頁の表1の記載を下記の通り補正する。

表 1

樹脂溶液		A	B	C	D
特性 値	不揮発分(%)	60	60	60	60
	粘度 (25°C, cps)	900	4400	19400	5100
	酸基価 (KOH/ g solid)	0	2.0	0	2.0
	水酸基価 (KOH/ g solid)	0	73	0	148
	色數 (ガードナー)	<1	<1	<1	<1

ニ. 同第16頁の1行目および12~13行の各、

表 2

白エナメル	樹脂溶液B	発泡例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	42	11	21	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
ヘリコル42-60X#1	42	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
メタノル-GR93	14	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
4-シレン	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
1,4-ジスビーズ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
樹脂溶液A	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
ベンゼン	1.26-6.0M#1												
D.P.-6#1		0.06	0.06										
ブチル-2#4		0.08	0.08										
DN-801#5		0.06	0.06										
4-シレン	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7
計	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

「実施例1, 2, 3」を「実施例1, 2, 3及び4」に補正する。

ホ. 同第17頁の表2の記載を下記の通り補正する。

(以下余白)

ヘ. 同第18頁2行目

「キッド樹脂」を「キッド樹脂(水酸基価7.0~8.0、分子量3,000~4,000)」に補正する。

ト. 同第19頁の表3の記載を下記の通り補正する。

(以下余白)

手続補正書

昭和63年11月27日

特許庁長官 吉田文四郎



1. 事件の表示

昭和63年 特一申 願第502046号

2. 先明の名称

熱硬化性組成物

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

(054) 錦園化学工業株式会社

氏名(登記) 代表者 新納真人

4. 代理人

住所 大阪市淀川区西中島1丁目13番2号

郵便番号 550(電話 06-441-4177)

氏名 (登記) 弁理士 浅野真一



5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

昭和63年8月28日付手続補正書の
第4項目の表2および第8項目の表3

8. 補正の内容 別紙の通り

		第 2 項				第 8 項			
		白エナメル	1	2	3	4	1	2	3
1. ル	ル	耐摩耗性 B	41	33	42	41	42	41	41
2. ベ	ベ	ハリフラーブル	0	0	0	0	0	0	0
3. チ	チ	SPG41-60X(注1)	42	24	41	24	24	24	24
4. ス	ス	チタン白 R-OR83	39	24	24	24	24	24	24
5. キ	キ	レジン	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
6. ガ	ガ	ラススピーディ	10	10	10	10	10	10	10
7. シ	シ	樹脂接着 A	18	18	27	36	18	18	18
8. タ	タ	パンセイシン 125-60 (注2)					18	18	18
9. フ	フ	DP-6 (注3)	0.38	0.38			0.38		
10. バ	バ	フニア(注3)	0.66	0.66			0.66		
11. ピ	ピ	DM-10 (注4)							
12. ク	ク	TN-801(注5)			0.38	0.38			
13. キ	キ	シレン	13.7	13.7	14.1	14.1	13.4	13.4	13.4
14. 計	計		190	190	190	190	190	190	190

		第 2 項				第 8 項			
		白エナメル	1	2	3	4	1	2	3
1. 密	密	着性	1	10	10	10	10	10	10
2. 便	便	度	2	II	II	II	II	II	II
3. ケ	ケ	ル 分率	0.7	9.62	9.63	9.7	7.8	6.3	6.1
4. 飼	饲	トラン性	4	0	0	0	0	0	0
5. 飼	饲	ガソリン性	5	0	0	0	0	0	0
6. 飼	饲	汚染性	6	0	0	0	0	0	0
7. 飼	饲	マジック	7	0	0	0	0	0	0
8. 飼	饲	黒マジック	8	0	0	0	0	0	0

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成7年(1995)4月25日

【公開番号】特開平1-141952

【公開日】平成1年(1989)6月2日

【年通号数】公開特許公報1-1420

【出願番号】特願昭62-302046

【国際特許分類第6版】

C08L 101/06 LSZ 7242-41

101/10 LTA 7242-41

手続補正書

平成6年8月22日

特許庁長官 高島 実

1. 事件の表示

昭和62年特許出願302046号



2. 発明の名称

熱硬化性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

氏名(名称) (014) 鮎島化学工業株式会社

代表者 古田 実

4. 代理人

住所 大阪市西区京町堀1丁目1-3番2号

高島ビル5階(電話 06-441-4177)

氏名 (092) 鮎島 実



5. 補正の対象

明細書全文

6. 補正の内容

特許補正明細書のとおり

訂正明細書

1. 発明の名称

熱硬化性組成物

2. 発明請求の範囲

(1) 水酸基が2.0~3.00mgKOH/gである水酸基を有する樹脂(A)、アルコキシラン基含有共重合体(B)と硬化触媒(C)からなる組成物を主成分とする熱硬化性組成物。(2) 水酸基を有する樹脂(A)が重平均分子量が500~40,000である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。

(3) アルコキシラン基含有共重合体(B)が分子内に重合性不飽和二重結合とアルコキシラン基を有するアルコキシランビニルモノマー単位を5~80質量%含むものである特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。

(4) 硬化触媒(C)が、有機スズ化合物、酸性リソウ酸エチル、酸性リソウ酸エチルとアミンとの反応物、脂肪又は不飽和多価カルボン酸又はその酸性水和物、反応性シリコン化合物、有機テカキート化合物、有機フルミニウム化合物又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(実施上の利用分野)

本発明は、例えば自動車、建築機械、建設機械、家庭用品、家庭用具、プラスチックなどの部品に使用するための熱硬化性組成物に関する。

(従来の技術と問題点)

従来の熱硬化性塗料は、アルキドメラミン、アクリルメラミン、エポキシメラミンなどのように、メラミンが架橋剤として使用され、メラミン樹脂の臭気の問題が未解決で残されている。

本発明は、メラミンの代りに、アルコキシラン基含有共重合体を用い、臭気の少ない熱硬化性組成物を提供することを目的とする。また、アルコキシラン基含有共重合体の耐候性、耐汚染性、防水性、外観、低温硬化性、密着性などの良さを発揮せんとするものである。

(問題点を解決するための手段及び効果)

特許

補正

本発明は、水酸基を有する樹脂(A)、アルコキシラン基含有共重合体(B)と硬化触媒(C)からなる組成物を主成分とする硬化性組成物を内容とする。

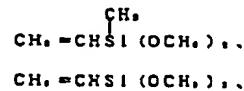
水酸基を有する樹脂(A)は水酸基価が20~300mgKOH/gであり、例えば従来熱硬化性触媒として使用される触媒5~10mg以下のアルキド樹脂ないしはオイルフリーアルキド樹脂、アクリル酸性アルキド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、水素基含有シリコンオイル等であり、好ましくは触平均分子量が500~40,000、より好ましくは1,500~40,000で、水酸基価が20~300、より好ましくは20~150mgKOH/gのものである。又、(A)と(B)の重量比は、好ましくは(A)/(B)が9/1~1/9である。本発明は、樹脂(A)の水酸基がアルコキシラン含有共重合体(B)のシリル基と反応する現象反応を利用してすることで、従来のメタミンを架橋剤とする技術と明確に区別される。

本発明において使用される水酸基を有する樹脂(A)は、従来技術で販売して供される。アルコキシラン基含有共重合体(B)は、主張が実質的にパリビニル基含有からなり、水素あるいは側鎖に加水分解性基と結合した硅素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有ビニル化合物で、(A)と(B)とをコードブレンドするか、混合後、加熱(ホットブレンド)等して部分反応したものでつくることができる。硬化触媒(C)は、(A)と(B)の固形分100重量%に対して、0.1~20重量部好ましくは0.1~10重量部使用することができる。

アルコキシラン基含有共重合体(B)としては、ビニルモノマーと加水分解性シリル基含有モノマーとの共重合により得られ、主張または側鎖にウレタン結合あるいはシロキサン結合を一部含んでもよい。ビニルモノマーとしては特に限定ではなく、メチル(メタ)クリレート、エチル(メタ)クリレート、ブチル(メタ)クリレート、2-エチルヘキシル(メタ)クリレート、ステアリル(メタ)クリレート、ベンジル(メタ)クリレート、シクロヘキシル(メタ)クリレート、トリフロロエチル(メタ)クリレート、ベンタフロロブロピル(メタ)クリレート、ポリカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イクコン酸等)の炭素数1~20

の直鎖または分枝のアルコールとのジニステルまたはハーフエステル等の不飽和カルボン酸のエステル；ステレン、 α -メチルステレン、クロロステレン、ステレンスルホン酸、4-ヒドロキシステレン、ビニルトルエン等の芳香族化水素系ビニル化合物；酢酸ビニル、ブロピオニ酸ビニル、ジアリルフタレート等のビニルエステルやアリル化合物；(メタ)クリロニトリル等のニトリル基含有ビニル化合物；グリシジル(メタ)クリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物；ジメチルアミノエチル(メタ)クリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)クリレート、ビニルビリジン、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有ビニル化合物；(メタ)クリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチル(メタ)クリルアミド、クロトナミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルビロリドン、N-ブトキシメチル(メタ)クリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリジン等のアミド基含有ビニル化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)クリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)クリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)クリルアミド、アロニクス6700(東亜合成(株)製)、P1-accel PA-1、P1-accel PA-4、P1-accel PM-1、P1-accel PM-4(ダイセル化成(株)製)等の水酸基含有ビニル化合物；(メタ)グリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびそれらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン性塩)、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、脂肪酸、またはその塩；ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、ブロビレン、ブタジエン、イソブレン、マレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸等のその他のビニル化合物等が挙げられる。

アルコキシランビニルモノマーとしては、具体的には



ラン、 α -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 α -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $-(\text{H}_2\text{CO})_n\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_n\text{Si}-\text{S}-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ 、等の基团移動剤を用い、分子量調節をする事ができる。特に加水分解性シリル基を分子中に有する基团移動剤。例えば α -メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いればシリル基含有ビニル基共重合体の末端に加水分解性シリル基を導入する事ができる。

混合溶剤は炭化水素系(トルエン、キシレン、 α -ヘキサン、シクロヘキサン等)、脂肪エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソブロノール、 α -ブタノール等)、エーテル類(エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等)、ケトン類(メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトン等)の自己互反応性の溶剤であれば特に限定はない。

(C)成分の硬化触媒として、具体的にはジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、オクチル酸ズ等の有機ズ化化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、リブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート等のリン酸またはリン酸エスル；ブロビレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセノキサイド、グリシルメタクリレート、グリンドール、アクリルグリシカルエーテル、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン



カーデュラE(油化シエル(株)製)、エピコート1221(油化シエル(株)製)、エピコート1001(油化シエル(株)製)等のエポキシ化合物とリン酸またはモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物；有機チタート化合物；有

等が挙げられる。

これらアルコキシランビニルモノマー単位は、共重合体(B)の中で、好ましくは5~10重量%、より好ましくは11~70重量%含まれる。

アルコキシランビニルモノマーとビニルモノマーの共重合体の製造法については、例えば特願昭54-85395、特57-38108、同58-157810等に示される方法を用いればよい。アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系ラジカル開始剤を用いた溶液重合が最も好ましい。また必要に応じて α -ドデシルメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン、 α -ブチルメルカプタン、 α -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリエトキシシ

性アルミニウム化合物：マレイン酸、パラトルエンスルホン酸等の酸性化合物；ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルデシルアミン、ドデシルアミン等のアミン類；これらアミンと酸性リン酸エステルとの反応物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物等が挙げられる。これらの硬化剤はのうち、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、亜鉛または不飽和多価カルボン酸又はその酸無水性、反応性シリコン化合物、有機アルミニウム化合物、またはこれらの混合物が活性も高く挙げている。

本発明の組成物には脱水剤は用いても用いなくても良いが、長期にわたる安定性、くり返し使用しても問題のない安定性を保証するために脱水剤を用いる事ができる。脱水剤として、具体的にはオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酸メチル、オルトジ酸エチル、メチルトリメトキシシラン、テメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート等の加水分解性エステル化合物がある。これらの加水分解性エステル化合物は、シリル基含有ビニル系化合物（B）の混合時に加えても、混合系に加えてもよい。

本発明の組成物には、用途に応じて、各種溶剤、着色剤、顔料（体质顔料を含む）、紫外線吸収剤、防腐剤、レベリング剤等の添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等の繊維素；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、硬化ビニル樹脂、樹脂をポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラール等の樹脂を添加する事ができる。

本発明の組成物は、長波、吹付け、刷毛塗り等の常法により、被塗物に塗布後、温度30°C以上、好ましくは50°C～55°Cで硬化することができる。

実施例

次に、本発明の実施例を記載する。実施例中、「組」および「%」は重量基準による。

樹脂塗造例 1

樹脂樹脂、遮光剤、過酸冷却器、N₂ガス導入管、および下ロートを備えた反応槽に、キシレン45.0部を仕込み、N₂ガスを導入しつつ110°Cに昇温

した後、下に示す混合物（a）を下ロートにより、5時間で等速滴下した。

混合物（a）

ステレン	1.8. 1部
メタクリル酸メチル	5.0. 1部
メタクリル酸ステアリル	0.9部
2-エタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	3.0. 2部
キシレン	1.3. 6部
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	4.5部

混合物（a）の下下終了後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間で等速滴下した。下下終了後、110°Cで2時間熟成の後、冷却し、樹脂浴にキシレンを入れ、固形分を60%に調整した。得られた樹脂塗造（A）の特性を表1に示す。

樹脂塗造例 2

樹脂塗造例1のキシレン45.0部のかわりに、酢酸ブチル31.8部、キシレン8.5部を仕込み、混合物（a）にかえて下記の混合物（b）を用いた以外は樹脂塗造例1と同様の方法により樹脂塗造（B）を得た。

混合物（b）

キシレン	1.8. 1部
ステレン	2.8. 3部
メタクリル酸メチル	7.1部
アクリル酸ヒープチル	32.5部
メタクリル酸	0.3部
ブラクセルFM-1（注1）	31.8部
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8部

（注1）ダイセル化学製：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル/α-カプロラクトン-1/1付加物

混合物（b）の下下終了後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間で等速滴下した。下下終了後、110°Cで2時間熟成の後、冷却し、キシレンで樹脂浴の固形分を60%に調整した。得られた樹脂塗造（B）の特性を表1に示す。

実施例2の特性を表1に示す。

表 1

樹脂塗造	A	B	C	D
不揮発分（%）	60	60	60	60
粘度（23°C cPz）	800	4400	18400	5100
酸価（KOH/g solid）	0	2.0	0	2.0
水溶基価（KOH/g solid）	0	73	0	148
色度（ガードナー）	<1	<1	<1	<1

実施例1、2、3及び4、参考例1、2、3及び4は表2の方法で、ペイントシエターでミルベースを1時間攪拌し、カントバスクを入れて、更に30分間攪拌してエナメルとした。

試験片は、未然樹脂を240サンドペーパーで研磨し、キシレンで脱脂して使用した。被塗法は上記各エナメルにキシレン/ブタノールが70/30の混合溶剤を用い、適量に各色、吹付スプレーし、20分間乾燥し、140°C×30分で焼付けた。

表3は、各実施例、参考例の評価結果である。表3の評価結果から明らかな通り、実施例1、2、3及び4では遮光性、ゲル分率、表面硬度が高いだけでなく、耐溶剤性、耐汚染性が強く、優れた肥料組成物であることが分る。

樹脂塗造例 3

樹脂塗造例1の混合物（a）のかわりに、下記の混合物（c）を用いた以外は樹脂塗造例1と同様の方法により樹脂塗造（C）を得た。

混合物（c）

ステレン	2.0. 4部
メタクリル酸メチル	4.6. 1部
メタクリル酸n-ブチル	3.0. 5部
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	2.9部
キシレン	8.7部

混合物（c）の下下終了後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部、トルエン1部を1時間で等速滴下した。下下終了後、110°Cで2時間熟成の後、冷却し、キシレンで樹脂浴の固形分を10%に調整した。得られた樹脂塗造（C）の特性を表1に示す。

樹脂塗造例 4

樹脂塗造例1のキシレン45.0部のかわりに、酢酸ブチル31.8部、キシレン8.5部を仕込み、混合物（a）にかえて下記の混合物（d）を用いた以外は樹脂塗造例1と同様にして樹脂塗造（D）を得た。

混合物（d）

キシレン	1.8. 部
ステレン	1.4. 部
メタクリル酸メチル	7. 部
アクリル酸ヒープチル	2.6. 部
メタクリル酸	0.3部
ブラクセルFM-1	3.8. 7部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	1.3. 部
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8部

混合物（d）の下下終了後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間で等速滴下した。以下、樹脂塗造例1と同様にして樹脂

表 2

		実施例				参考例			
白エナメル		1	2	3	4	1	2	3	4
ミルベイス	樹脂溶液 B	42		33		42			42
	C	"	"	"	"		42	"	"
	D				24				
	ハリファーラル SFG42-60X (注1)		42					42	
	チタン白 R-CR93	24	24	24	24	24	24	24	24
	キシレン	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
カツトバツク	2mm φ ガラスビーズ	20	20	20	20	20	20	20	20
	樹脂溶液 A	18	18	27	36	18	18		
	パンセミン 125-60 (注2)							18	18
	DP-8 (注3)	0.36	0.36				0.36		
	ファーミン DM-20 (注4)	0.36	0.36				0.36		
	TN-801 (注5)			0.36	0.36				
計		120	120	120	120	120	120	120	120

(注1) 摂磨化成(株) 製、大豆脂肪酸短油型アルキッド樹脂(水酸基価70~80、分子量3,000~4,000)

(注2) 摂磨化成(株) 製、ブチル化メラミン樹脂

(注3) 大八化学(株) 製、ジオクチルアシツドホスヘート

(注4) 花王(株) 製、N,N-ジメチルデシルアミン

(注5) 塙化学工業(株) 製、ジオクチルスズマレート

表 3

		実施例				参考例			
白エナメル		1	2	3	4	1	2	3	4
密着性 ^{**1}	10	10	10	10	10	8	10	10	10
硬度 ^{**2}	2H	H	3H	3H	HB	3H	H	F	
ゲル分率 ^{**3}	97	96.2	98.3	97	7.8	66.3	98	97	
耐トルエン性 ^{**4}	○	○	○	○	×	×	○	×	
耐ガソリン性 ^{**5}	○	○	○	○	×	×	○	○	
耐汚染性 ^{**6} 赤マジック 黒マジック	○	○	○	○	×	×	△	△	

(*1) ゴバン目セロテープはく離試験 (100/100を10点、0/100を0点とする)

(*2) JIS-S-5400に基づき測定した。

(*3) 140°C×30分焼付後のフィルムを抽出溶媒アセトンの中に24時間置き、乾燥機にて60°C×1時間乾燥させ、冷却後、重量を測定しゲル分率を計算した。

(*4) 試験片を140°C×30分焼付後、トルエンを浸した脱脂綿で10回ラビングし表面状態を観察した。

(*5) 試験片を140°C×30分焼付後、レギュラーガソリンを浸した脱脂綿で10回ラビングして表面状態を観察した。

(*6) 試験片を140°C×30分焼付後、油性マジックで幅5mm×長さ2cmで跡をつけ、24時間後、メタノールで拭き取り、表面状態を観察した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.